

PHỔ RAMAN VÀ HỒNG NGOẠI CỦA CÁC PHỨC CHẤT CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM VỚI AXIT DL-2-AMINO-N-BUTYRIC

Đặng Thị Thanh Lê

Bộ môn Hoá học, Trường Đại học Giao thông Vận tải Hà Nội

*Email: thanhledang@yahoo.com

Đến Tòa soạn: 20/3/2012; Chấp nhận đăng: 20/12/2012

TÓM TẮT

Axit *DL*-2-amino-*n*-butyric (Hbu) và 12 phức chất rắn của nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với Hbu $[Ln(Hbu)_4]Cl_3$ (Ln: Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) đã được nghiên cứu bằng phương pháp phổ IR và Raman. Phối tử Hbu ở trạng thái tự do tồn tại dưới dạng ion lưỡng cực $CH_3CH_2CH(NH_3^+)COO^-$, khi tạo phức với ion Ln^{3+} đã chuyển sang dạng phân tử trung hoà $CH_3CH_2CH(NH_2)COOH$. Trong các phức chất, Hbu thể hiện là phối tử hai phối vị, liên kết với ion Ln^{3+} được thực hiện qua nguyên tử N của nhóm amin $-NH_2$ và nguyên tử O ($O=C$) của nhóm cacboxyl $-COOH$. Liên kết Ln–O trong các phức chất có đặc tính ưu thế là ion. Độ bền của liên kết Ln–O tăng dần từ La đến Yb.

Từ khóa: phức chất đất hiếm, axit *DL*-2-amino-*n*-butyric, phổ IR và Raman.

1. MỞ ĐẦU

Phổ Raman và phổ hồng ngoại (IR) đều liên quan đến chuyển động dao động của phân tử. Do nguyên lý kích thích và quy tắc chọn lọc ở phổ Raman và phổ IR là khác nhau, nên những thông tin thu được từ hai loại phổ này bổ sung cho nhau và cho biết nhiều dữ kiện lí thú về cấu trúc phân tử. Bên cạnh đó, phổ Raman còn ghi được các vân phổ ở vùng tần số thấp ($100 \div 500\text{ cm}^{-1}$) mà các máy phổ hồng ngoại thông thường không ghi được. Vùng tần số thấp này chứa các thông tin về liên kết kim loại – phối tử, vì thế rất có ích khi nghiên cứu cấu tạo các phức chất. Bài báo này trình bày kết quả phân tích phổ Raman và phổ IR của các phức chất của một số nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với axit *DL*-2-amino-*n*-butyric (Hbu).

2. THỰC NGHIỆM

Các phức chất được điều chế dựa trên phản ứng của LnCl_3 với Hbu trong etanol ở 70 – 80 °C trong 8 giờ. Các phức chất rắn thu được có thành phần: $[\text{Ln}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$ (Ln: Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb; Hbu: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$).

Phổ IR của phối tử Hbu và của các phức chất ở dạng rắn được ghi trong vùng tần số 400 ÷ 4000 cm^{-1} trên máy Nicolet-AVATA 360 FT IRE.S.P (Thụy Sỹ) tại Trung tâm Hoá dầu-Trường Đại học KHTN-ĐHQG Hà Nội. Phổ Raman của phối tử Hbu và của các phức chất ở dạng rắn được ghi trong vùng tần số 100 ÷ 4000 cm^{-1} trên máy Micro Raman LABRAM với bức xạ kích thích 632,817 nm từ laser heli-neon tại Viện Khoa học Vật liệu - Viện KH & CN Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các phức chất thu được có màu giống màu của ion đất hiếm, chảy rữa khi để lâu trong không khí ẩm, tan tốt trong nước, tan trong metanol, ít tan trong etanol. Các phức chất được kết tinh lại trong metanol trước khi tiến hành ghi phổ. Phổ IR và phổ Raman của phối tử Hbu ở trạng thái tự do và của một số phức chất đại diện cho nhóm NTĐH nặng và NTĐH nhẹ được trình bày ở hình 1 và hình 2.

So sánh phổ IR và phổ Raman của tất cả các phức chất nghiên cứu chúng tôi nhận thấy những điểm nổi bật sau: hầu hết các vân hấp thụ có mặt trên phổ IR cũng đều xuất hiện trên phổ Raman, nhưng tần số khác nhau; cường độ các vân hấp thụ trên phổ IR và trên phổ Raman thường biến đổi ngược nhau: những vân có cường độ lớn trên phổ IR thì lại có cường độ nhỏ trên phổ Raman và ngược lại; ở vùng 500 ÷ 100 cm^{-1} phổ Raman cho những vân hấp thụ nhọn và mạnh mà ở phổ IR không có được. Nguyên nhân của sự khác biệt này có thể xem ở tài liệu [1].

Trên cơ sở của sự tương đồng và bổ sung cho nhau giữa phổ IR và Raman, sau đây chúng tôi phân tích phổ IR và phổ Raman của phối tử Hbu tự do và của các phức chất.

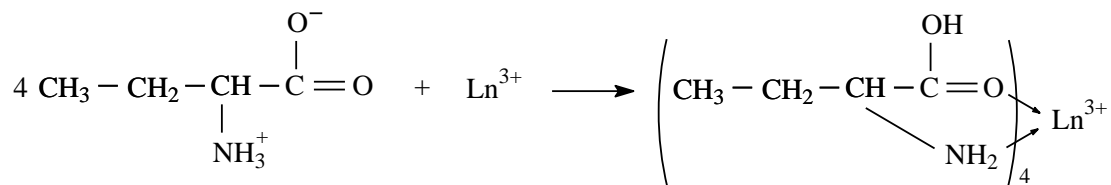
3.1. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của phức chất

Phổ IR của các phức chất $[\text{Ln}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$ đều khác với phổ IR của phối tử Hbu tự do về hình dạng cũng như vị trí các vân hấp thụ. Điều này khẳng định sự tạo phức đã xảy ra giữa ion Ln^{3+} và Hbu. Các phổ IR của 12 phức chất nghiên cứu đều có cùng dạng, chứng tỏ các phức chất đều có cùng kiểu cấu trúc. Hình dạng và vị trí các tần số đặc trưng trong phổ IR của Hbu tương đối phù hợp với các kết quả của tác giả [2] khi nghiên cứu phức chất của Hbu với CuCl_2 . Việc qui kết các dải hấp thụ trong phổ IR của Hbu tự do dựa theo các tài liệu [1, 3, 4].

Trong phổ IR của Hbu tự do không có các dải đặc trưng cho nhóm $-\text{COOH}$ (tần số $\nu_{\text{C=O}}$ trong vùng 1730 ÷ 1700 cm^{-1}) và nhóm $-\text{NH}_2$ (tần số $\nu_{\text{N-H}}$ trong vùng 3500 ÷ 3300 cm^{-1}), chứng tỏ Hbu trong trạng thái tinh thể tồn tại dưới dạng ion lưỡng cực. Trong phổ IR của Hbu tự do dải ở 3077 cm^{-1} thuộc về dao động của nhóm NH_3^+ tồn tại ở dạng ion lưỡng cực: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-$ [2]. Ở đây dải $\nu_{\text{NH}_3^+}$ xuất hiện ở vùng thấp hơn so với dải ν_{NH_2} bình thường quan sát được (~ 3400 cm^{-1}) trong amin tự do có lẽ là do có sự tương tác giữa nhóm NH_3^+ và COO^- trong ion lưỡng cực [1, 2, 5].

Việc qui kết các dải hấp thụ trong phổ IR của các phức chất được nghiên cứu dựa trên việc so sánh phổ IR của các phức chất với phổ IR của phối tử Hbu tự do. Trong phổ IR của các phức

chất xuất hiện một dải ở vùng $2966 \div 2984 \text{ cm}^{-1}$ và một dải ở vùng $3357 \div 3395 \text{ cm}^{-1}$ (dải này không có ở phổ IR của Hbu tự do). Có thể giả thiết rằng khi tạo phức với ion Ln^{3+} , ion H^+ trong NH_3^+ đã chuyển sang nhóm COO^- và như vậy trong các phức chất Hbu tồn tại dưới dạng phân tử trung hoà: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$. Cơ chế tạo phức được đưa ra như sau:



Như vậy, nếu chấp nhận cơ chế này thì dải hấp thụ ở vùng $2966 \div 2984 \text{ cm}^{-1}$ trong phổ của phức chất rõ ràng là thuộc về dao động hoá trị của nhóm NH_2 ; tương tự sự qui kết đã thấy trong một số tài liệu [2, 4, 5]. Vị trí của dải ν_{NH_2} trong phức chất thấp hơn dải NH_2 bình thường quan sát được (3400 cm^{-1}) chứng tỏ nhóm NH_2 trong Hbu đã tham gia phối trí với ion Ln^{3+} trong phức chất.

Dải xuất hiện ở vùng $3357 \div 3395 \text{ cm}^{-1}$ trong phổ IR của các phức chất không có ở phổ IR của phối tử Hbu tự do, dải này được qui cho ν_{OH} của nhóm COOH , nhóm này được phối trí với ion kim loại [5].

Trong phổ của phối tử Hbu tự do có hai dải ở 1606 cm^{-1} và 1417 cm^{-1} tương ứng với tần số dao động hoá trị bất đối xứng $\nu_{\text{as,COO}^-}$ và tần số dao động hoá trị đối xứng $\nu_{\text{s,COO}^-}$. Nhưng trong phổ IR của phức chất dải $\nu_{\text{as,COO}^-}$ di chuyển về vùng có tần số thấp hơn ($1566 \div 1587 \text{ cm}^{-1}$), dải $\nu_{\text{s,COO}^-}$ di chuyển về vùng có tần số cao hơn ($1495 \div 1512 \text{ cm}^{-1}$). Những sự chuyển dịch này chỉ ra rằng Hbu đã tham gia phối trí với ion Ln^{3+} qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl.

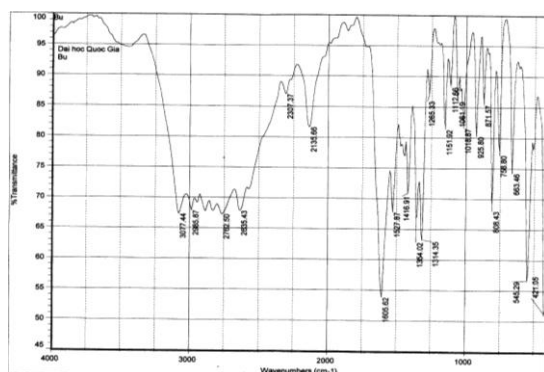
Ngoài ra, trong phổ của các phức chất còn xuất hiện dải ở vùng $1612 \div 1678 \text{ cm}^{-1}$ (dải này cũng không xuất hiện ở phổ IR của phối tử tự do Hbu), dải này được qui cho $\nu_{\text{C=O}}$ của nhóm COOH phối trí. Vị trí của dải $\nu_{\text{C=O}}$ trong các phức chất đều thấp hơn dải C=O trong axit tự do ($1730 \div 1700 \text{ cm}^{-1}$) [1, 3, 6]. Những sự thay đổi này chứng tỏ rằng nguyên tử oxi trong nhóm C=O của Hbu đã tham gia phối trí với ion Ln^{3+} .

Dựa vào những điều trình bày ở trên, chúng tôi qui kết các dải hấp thụ trong phổ IR của Hbu và của các phức chất như ở bảng 1.

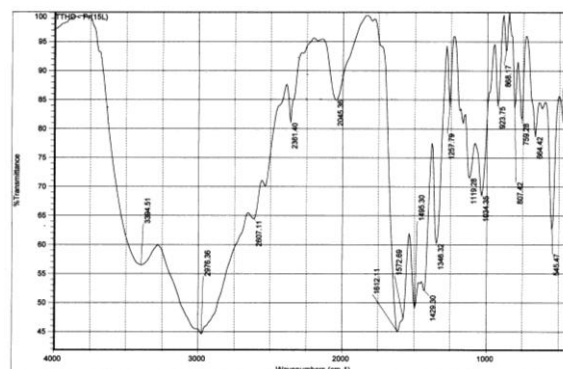
Đặc tính của liên kết M-O (M là kim loại) trong phức chất được đánh giá dựa theo giá trị $\nu_{\text{as,COO}^-}$ và theo hiệu số $\Delta\nu = \nu_{\text{as,COO}^-} - \nu_{\text{s,COO}^-}$ [3, 5, 7]. Theo đó, nếu liên kết có đặc tính ưu thế là ion thì $\nu_{\text{as,COO}^-}$ nằm trong vùng $1580 \div 1610 \text{ cm}^{-1}$; nếu liên kết có đặc tính ưu thế là cộng hoá trị thì $\nu_{\text{as,COO}^-}$ có giá trị lớn hơn 1625 cm^{-1} ; nếu $\Delta\nu > 225 \text{ cm}^{-1}$ thì liên kết có đặc tính ưu thế là cộng hoá trị; nếu $\Delta\nu < 225 \text{ cm}^{-1}$ thì liên kết có đặc tính ưu thế là ion. Trong các phức chất nghiên cứu $\nu_{\text{as,COO}^-}$ có giá trị từ $1566 \div 1587 \text{ cm}^{-1}$; còn $\Delta\nu$ có giá trị từ $54 \div 83 \text{ cm}^{-1}$. Như vậy, có thể suy luận rằng liên kết Ln-O trong phức chất nghiên cứu có đặc tính ưu thế là ion. Một điều thú vị là từ La đến Yb, giá trị $\Delta\nu$ nhìn chung giảm dần chứng tỏ đặc tính ion của liên kết Ln-O tăng và do đó độ bền của liên kết Ln-O tăng. Ở đây có xuất hiện một điểm gãy ở Eu có lẽ là do Eu có cấu hình $4f^7$ nửa bão hoà.

Bảng 1. Số sóng (cm^{-1}) của các dải hấp thụ chính trong phổ IR.

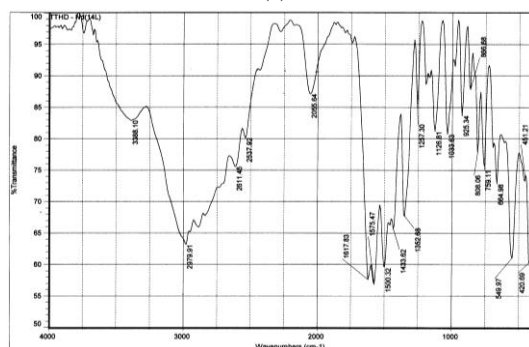
TT	Hợp chất	ν_{OH}	$\nu_{\text{NH}_3^+}$	ν_{NH_2}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{as,COO-}}$	$\nu_{\text{s,COO-}}$	$\Delta\nu$
1	Hbu	-	3077	-	-	1606	1417	
2	$[\text{Y}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	3393	-	2976	1675	1570	1512	58
3	$[\text{La}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	3365	-	2983	1614	1568	1495	73
4	$[\text{Pr}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	3395	-	2976	1612	1573	1495	78
5	$[\text{Nd}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	3388	-	2980	1618	1575	1500	75
6	$[\text{Sm}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	3395	-	2973	1619	1584	1512	72
7	$[\text{Eu}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	3393	-	2977	1614	1587	1504	83
8	$[\text{Gd}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	3382	-	2979	1650	1579	1509	70
9	$[\text{Tb}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	3375	-	2982	1617	1573	1500	73
10	$[\text{Dy}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	3357	-	2966	1655	1580	1511	69
11	$[\text{Ho}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	3374	-	2980	1674	1570	1509	61
12	$[\text{Er}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	3390	-	2981	1613	1568	1509	59
13	$[\text{Yb}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	3380	-	2984	1678	1566	1512	54



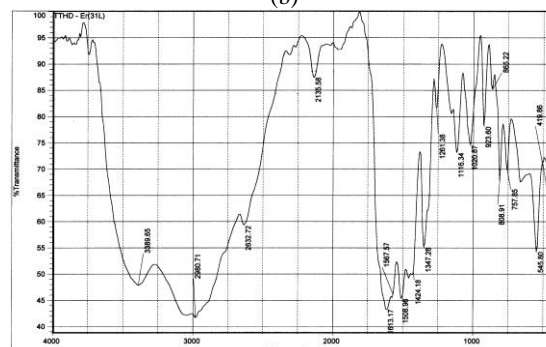
(a)



(b)

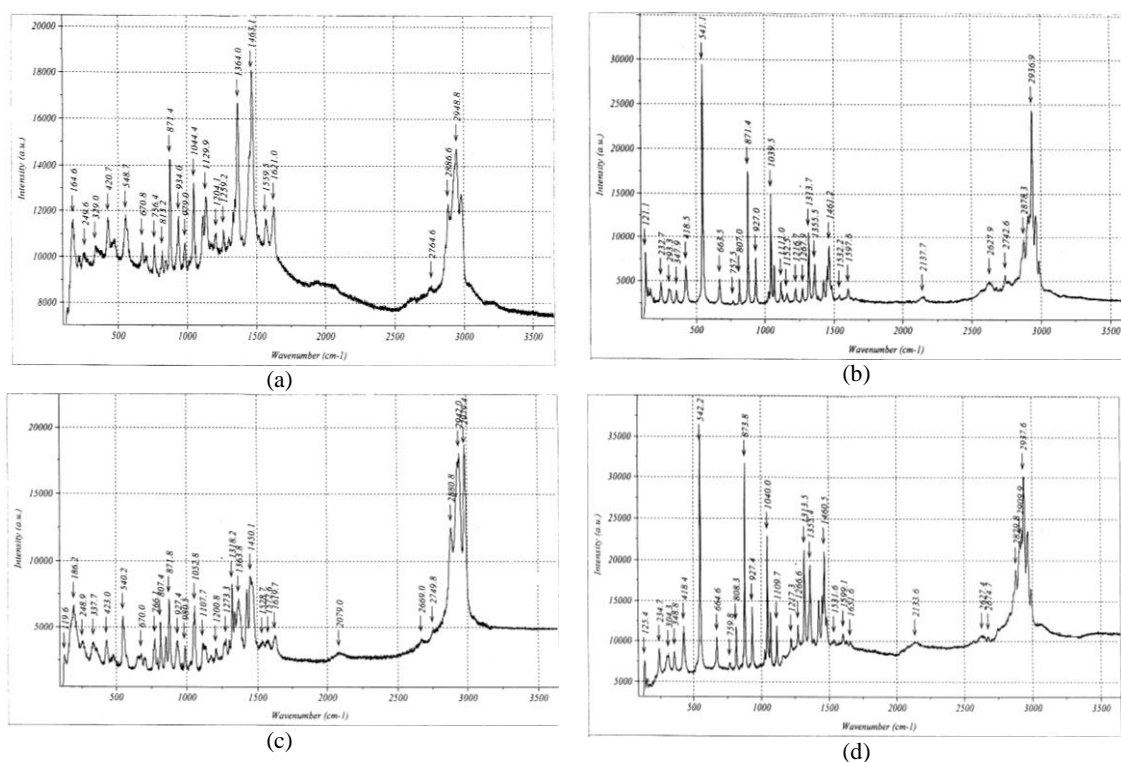


(c)



(d)

Hình 1. Phổ IR của: (a) Hbu; (b) $[\text{Pr}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$; (c) $[\text{Nd}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$; (d) $[\text{Er}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$.



Hình 2. Phổ Raman của: (a) Hbu; (b) [Pr(Hbu)₄]Cl₃; (c) [Nd(Hbu)₄]Cl₃; (d) [Er(Hbu)₄]Cl₃.

Như vậy Hbu đã phối trí với ion Ln³⁺ qua nguyên tử nitơ của nhóm amin và nguyên tử oxy O=C của nhóm cacboxyl. Liên kết Ln–O trong phức chất nghiên cứu có đặc tính ưu thế là ion. Từ La đến Yb, độ bền của liên kết Ln–O tăng. Tuy nhiên, trên phổ IR các dải hấp thụ đặc trưng cho liên kết Ln–N và Ln–O thường không quan sát được. Để xác nhận sự tồn tại các dải hấp thụ ở vùng tần số này chúng tôi dựa vào phổ Raman.

3.2. Nghiên cứu phổ Raman của phức chất

Phổ Raman của các phức chất đều khác với phổ Raman của phối tử Hbu tự do về hình dạng cũng như vị trí các vân hấp thụ. Điều này khẳng định sự tạo phức đã xảy ra giữa ion Ln³⁺ và Hbu. Các phổ Raman của các phức chất nghiên cứu đều có cùng dạng, chứng tỏ các phức chất đều có cùng kiểu cấu trúc.

Trên phổ Raman của các phức chất đều xuất hiện các dải hấp thụ mới trong vùng tần số thấp, có thể gán các dải mới này cho dao động của các liên kết Ln–N và Ln–O. Trên phổ Raman của các phức chất, dải hấp thụ ở 541 cm⁻¹ và 348 cm⁻¹ (trong phức chất với Pr³⁺); ở 540 cm⁻¹ và 338 cm⁻¹ (trong phức chất với Nd³⁺); ở 540 cm⁻¹ và 338 cm⁻¹ (trong phức chất với Er³⁺) được gán cho $\nu_{\text{Ln-N}}$ và $\nu_{\text{Ln-O}}$ [3, 8]. Sự xuất hiện của hai dải phổ này đã xác nhận sự hình thành các liên kết Ln–N và Ln–O.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu phối tử Hbu tự do và 12 phức chất rắn của NTĐH với Hbu $[\text{Ln}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$ (Ln: Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb; Hbu: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) bằng phương pháp phổ IR và Raman. Kết quả cho thấy phối tử Hbu ở trạng thái tự do tồn tại dưới dạng ion lưỡng cực $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$, khi tạo phức với ion Ln^{3+} đã chuyển sang dạng phân tử trung hoà $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. Trong các phức chất, Hbu thể hiện là phối tử hai phối vị, liên kết với ion Ln^{3+} được thực hiện qua nguyên tử N của nhóm amin $-\text{NH}_2$ và nguyên tử O ($\text{O}=\text{C}$) của nhóm cacboxyl $-\text{COOH}$. Liên kết Ln–O trong các phức chất có đặc tính ưu thế là ion. Độ bền của liên kết Ln–O tăng dần từ La đến Yb.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đình Triệu - Các phương pháp vật lí và hoá lí, NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, Hà Nội, 2001.
2. Орлова В. Т., Борина А. Ф., Шаршеналиева С. К., Евстафьева О. Н., Евстафьева О. Н., Бакасова З. Б. - Фазовые равновесия и межчастичные взаимодействия в системе $\text{CuCl}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Ж. Неорг. Химии **37**(3) (1992) 669-676.
3. Nguyễn Thanh Hồng - Tính chất và phản ứng của hợp chất phối trí, NXB Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 2004.
4. Song Disheng, Wang Huizhen - Synthesis and biological activity test of solid complexes of rare earth nitrate with aminoacids, Journal of Northwest University **22** (1992) 293-298.
5. Indrasenan P., Lakshmy M. - Synthesis and infrared spectral studies of some lanthanide complexes with leucine. Indian Journal of Chemistry **36A** (1997) 998-1000.
6. Lê Chí Kiên - Hoá học phức chất, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội, 2007.
7. He Qizhuang, Yang Jing, Min Hui - Studies on the spectra and antibacterial properties of rare earth dinuclear complexes with L-phenylalanine and o-phenanthroline, Materials Letters **60** (2006) 317-320.
8. Zeng Q. G., Zhang Z. M., Ding Z. J. - The pressure effect on the photoluminescence and Raman spectra of $\text{Nd}(\text{DBM})_3$, Phen. Solid State Communications **138** (2006) 86-90.

ABSTRACT

RAMAN AND IR SPECTRA OF SOME RARE EARTH COMPLEXES WITH *DL*-2-AMINO-*N*-BUTYRIC ACID

Dang Thi Thanh Le

Department of Chemistry, University of Transport and Communications

*Email: thanhledang@yahoo.com

DL-2-amino-*n*-butyric acid (Hbu) and 12 solid complexes of rare earth elements with Hbu [Ln(Hbu)₄]Cl₃ (Ln: Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) have been studied by IR and Raman spectra. Hbu ligand in the free state exists in the form of zwitterion CH₃CH₂CH(NH₃⁺)COO⁻, when complexing with Ln³⁺ ions, it has turned into neutral molecules CH₃CH₂CH(NH₂)COOH. In these complexes, Hbu acts as a bidentate ligand bonding to the Ln³⁺ ions through N atom of the amino group -NH₂ and O atom (O=C) of the carboxyl group -COOH. The Ln-O bond in the complexes has the dominant characteristics of ionic bond. The strength of the Ln-O bond increases from La to Yb.

Keywords: rare earth complexes, *DL*-2-amino-*n*-butyric acid, IR and Raman spectra.